

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-005839

(43)Date of publication of application : 12.01.1996

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
G08J 5/18
G08L101/00
G09K 19/38
G02F 1/1335

(21)Application number : 07-026984

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.02.1995

(72)Inventor : ONISHI TOSHIHIRO
NOGUCHI MASANOBU
KUWABARA MASATO

(30)Priority

Priority number : 06 84684 Priority date : 22.04.1994 Priority country : JP

(54) PHASE DIFFERENCE FILM, ITS PRODUCTION AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain such a phase difference film that the rate of temp. change can be easily adapted according to the rate of temp. change of a liquid crystal display cell to be used with combination of the film, and to obtain the production method of the phase difference film which does not require heat treatment at high temp., and to obtain a liquid crystal display device using this phase difference film having excellent display characteristics at high temp.

CONSTITUTION: This phase difference film contains a polymerized material of liquid crystal oligomer having positive intrinsic double refraction and glass transition temp. $< 50^{\circ}$ C and showing a nematic or smectic phase. The optical axis of the film is in the film plane. The retardation as the product of the anisotropy of refractive index Δn and film thickness d of the film is $> 100\text{nm}$ at 30° C. The ratio of the retardation at 80° C to the retardation at 30° C is 0.95 to 0.5.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-5839

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30				
C 0 8 J 5/18	C E R			
C 0 8 L 101/00	L T B			
C 0 9 K 19/38		9279-4H		
G 0 2 F 1/1335	5 1 0			
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-26984

(22) 出願日 平成7年(1995)2月15日

(31) 優先権主張番号 特願平6-84684

(32) 優先日 平6(1994)4月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 桑原 真人

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 位相差フィルムとその製造方法および液晶表示装置

(57) 【要約】

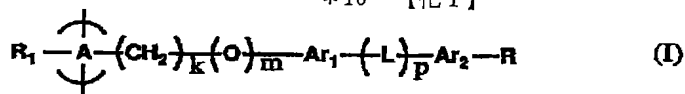
【目的】 組合わせて使用する液晶表示セルの温度変化率に応じて容易に温度変化率を適合させることができる位相差フィルムと、高温での熱処理が不要な該位相差フィルムの製造方法および該位相差フィルムを用いた高温での表示特性の優れた液晶表示装置を提供する。

【構成】 正の固有複屈折を有し、ガラス転移温度が50℃以下であるネマチック相またはスメクチック相を示す液晶オリゴマーの重合物を含むフィルムであり、該フィルムの光学軸がフィルム面内にあり、該フィルムの屈折率異方性 Δn と膜厚 d の積であるレターデーションの30℃における値が100nm以上であり、かつレターデーションの30℃における値に対する80℃における値の比が0.95~0.5であることを特徴とする位相差フィルム。

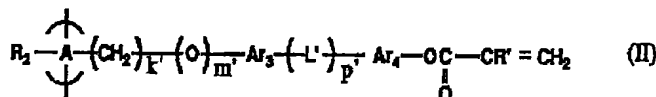
【特許請求の範囲】

【請求項1】正の固有複屈折を有し、ガラス転移温度が50℃以下であるネマチック相またはスメクチック相を示す液晶オリゴマーの重合体を含むフィルムであり、該フィルムの光学軸がフィルム面内にあり、該フィルムの屈折率異方性 Δn と膜厚 d の積であるレターデーションの30℃における値が100nm以上であり、かつレターデーションの30℃における値に対する80℃における値の比が0.95～0.5であることを特徴とする位相差フィルム。

*10 【化1】



【化2】



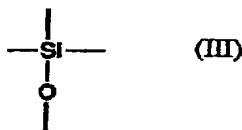
【式中、Aは下式（I I I）または（I V）で表される 20 【化5】

基であり、式（I I I）において—Si—O—は式

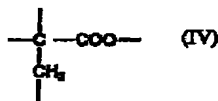
（I）または（I I）の主鎖であり、式（I V）において—C—CH₂—は式（I）または（I I）の主鎖であり、COO基は（CH₂）グループに結合する。式

（I）においてAが式（I I I）のとき、および式（I I）においてAが式（I I I）のとき、R₁ およびR₂ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。式（I）においてAが式（I V）のとき、および式（I I）においてAが式（I V）のとき、R₁、R₂ はそれぞれ独立に水素または炭素数1～ 30 6のアルキル基である。

【化3】



【化4】



k と k' はそれぞれ独立に2～10の整数を表し、 m と m' はそれぞれ独立に0または1であり、Ar₁、Ar₂、Ar₃およびAr₄はそれぞれ独立に1, 4-フェニレン基、1, 4-シクロヘキサン基、ピリジン-2, 5-ジイル基またはピリジン-2, 5-ジイル基であり、LとL'はそれぞれ独立に—CH₂—O—、—O—CH₂—、—COO—、—OCO—、—CH₂—CH₂—、—CH=N—、—N=CH—または

*【請求項2】液晶オリゴマーが下記反復単位（I）および（I I）を主たる構成単位とする直鎖または環状の液晶オリゴマーから選ばれ、該オリゴマー1分子中の反復単位（I）および（I I）の数をそれぞれ n および n' とすると、 n および n' はそれぞれ独立に1～20の整数であり、 $4 \leq n+n' \leq 21$ であり、 $n:n'$ の比は20:1～1:3であり、反復単位（I I）の末端基が重合していることを特徴とする請求項1記載の位相差フィルム。



で示される2価の基であり、 p と p' はそれぞれ独立に0または1であり、Rはハロゲン、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基であり、R'は水素または炭素数1～5のアルキル基である。]

【請求項3】位相差フィルムが、透明または半透明な基材上に成膜されてなることを特徴とする請求項1記載の位相差フィルム。

【請求項4】位相差フィルムが、透明または半透明な基材上に成膜されてなることを特徴とする請求項2記載の位相差フィルム。

【請求項5】基材がフィルム面内に光学軸を有し、かつ正の固有複屈折を有する、熱可塑性高分子からなる一軸配向した位相差フィルムであることを特徴とする請求項3または4記載の位相差フィルム。

【請求項6】請求項2記載の液晶オリゴマーを、表面に配向手段を有する請求項3または4記載の基材上に成膜後、熱処理を行ない、光学軸をフィルム面内にあるようにし、反復単位（I I）の末端基を重合することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の位相差フィルムの製造方法

【請求項7】請求項2記載の液晶オリゴマーを、表面に配向手段を有する基材上に成膜後、熱処理を行ない、光学軸をフィルム面内にあるようにし、反復単位（I I）の末端基を重合した後、表面に配向手段を有する基材から剥離し、請求項3または4記載の基材に転写することを特徴とする請求項1、2、3または4記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項 8】請求項 1、2、3、または 4 記載の位相差フィルムと、フィルム面内に光学軸を有し、かつ正の固有複屈折を有する熱可塑性高分子からなる一軸配向した位相差フィルムとが貼合または積層されてなる位相差フィルム。

【請求項 9】電極を有する基板に挟持された、正の誘電率異方性を有し、電圧無印加時にほぼ水平にかつ螺旋軸を基板に垂直方向にねじれ配向した液晶層からなる液晶セルと、その外側に配置される偏光フィルムと、該液晶セルと該偏光フィルムとの間に配置された、請求項 1、2、3、4、5 または 8 記載の位相差フィルムから選ばれた少なくとも一つを用いることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はスーパーツイストネマチック（以下、STN ということがある。）型液晶表示素子などに用いられる位相差フィルムとその製造方法および該位相差フィルムを用いた液晶表示装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置は軽くて薄い平面ディスプレイとして、パーソナルコンピュータや各種装置の表示部に使用されている。その特性の向上に伴い、販売量とともに使用される分野も拡大している。それに伴い、使用される環境も広がり、高温や低温で作動することが要望されている。液晶表示装置としては STN 型のものが、ワードプロセッサやパーソナルコンピュータの表示に広く使用されている。現在の STN 型液晶表示装置では液晶層の複屈折性を位相差フィルムで補償し（一般に色補償と呼ばれている）、白黒あるいはカラー表示を実現したものが使用されている。初期には位相差補償のために、補償用の液晶層を用いることが行われたが、現在では一軸配向させた高分子フィルムが一般的に使用されている。しかし、STN 型液晶表示素子でも使用分野の拡大があり、素子を使用する環境が広がっている。それに伴い、新たな特性の改良の要望が出ている。その一つは温度変化に対する表示の質の変動が小さいことである。例えば、車では季節により車内温度が大きく変化する。この場合、液晶セルと位相差フィルムのそれぞれのレターデーション（光学的位相差）が高温や低温で異なり表示特性が悪くなる問題があった。

【0003】すなわち、温度が高くなると液晶分子や高分子の配向の緩和にともないレターデーションが小さくなるが、液晶セルに使われている低分子液晶の配向緩和の方が位相差フィルムに使われている高分子の配向緩和より一般に大きく、レターデーションの変化も大きい。このため室温で最適化されていた両者のレターデーションが高温では最適条件からずれてしまい、液晶セルの色補償が不完全になり着色が生じるなどの問題が生じ、表

示特性が低下する。このように高分子フィルムを用いた位相差フィルムは色補償の観点を除けば、必ずしも、液晶セルの特性改良に最適のものではなかった。このために、液晶材料を位相差フィルムに使用する試みも報告されている。

【0004】特開平 3-291601 号公報には、実質的にオルソ置換芳香族単位を含むポリエステルからなる液晶性高分子を溶解した溶液を公知の配向膜を有する基板上に塗布し、液晶性高分子のガラス転移温度以上、液晶相一等方相転移温度以下で熱処理を行うことにより、水平配向させ、ガラス転移温度以下に冷却させ、配向を固定したものが例示されている。この中で、ガラス転移温度が使用する温度以上の液晶性高分子材料が例示されている。特表平 4-500284 号公報には、直鎖または環状の主鎖を有する側鎖型液晶ポリマーやエラストマーを用いて、50℃を越えるガラス転移温度以上でフィルムを延伸し、あるいはガラス転移点以上で磁場や電場を印加し、メソゲン基を配向させた後、ガラス転移温度以下で配向を固定して位相差フィルムが得られることが開示されている。さらに、WO 92/14180 号公報には、室温以上に、好ましくは使用温度の上限より高い温度域にガラス転移温度を有するシロキサン鎖、アクリル鎖、あるいはメタアクリル鎖を骨格とする液晶高分子を加熱して一軸配向させ、急冷する方法で得た光学異方体が開示されている。

【0005】しかしながら、これまで開示された高分子液晶材料を用いた位相差フィルムでは高分子液晶のメソゲン基を、加熱下で配向させ、ガラス転移温度以下に冷却して、配向を固定させる必要があった。さらに、使用温度より高いガラス転移温度を有する高分子材料を用いる必要もあった。ガラス転移点が室温より高いために、液晶高分子の光学軸を面内に配向させるために高温での熱処理が必要である。また、使用する温度領域では高分子液晶はガラス状態であるために、複屈折率の温度依存性が液晶セルと異なり、液晶セルのレターデーションの温度変化に必ずしもよく追従しない問題を有している。一方、ガラス転移温度の低い材料、例えば、液晶オリゴマーでは機械的強度が十分な位相差フィルムを得ることが困難であり、工業的に取り扱うことが困難であるなどの欠点を有していた。このように、表示用液晶セルのレターデーションの温度依存性により近い温度依存性を示す位相差フィルムが求められていた。

【0006】

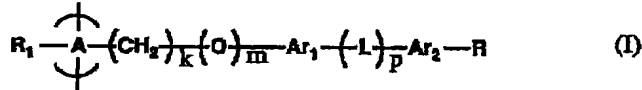
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、組合わせて使用する液晶表示セルの温度変化率に応じて容易に温度変化率を適合させることができる位相差フィルムと、高温での熱処理が不要な該位相差フィルムの製造方法および該位相差フィルムを用いた高温での表示特性の優れた液晶表示装置を提供することにある。

【0007】

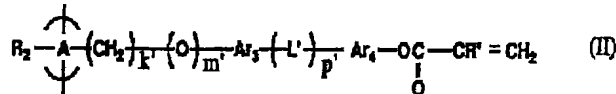
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決するために鋭意検討した結果、正の固有複屈折を有し、ネマチック相またはスメクチック相を示し、かつ重合性のメソゲン基を分子内に有する液晶オリゴマーをホモニアス配向（水平配向）させた後、メソゲン基を重合することにより、基材や高分子フィルムの上でフィルム面内に光学軸を有する位相差フィルムを得ることができ、高温で使用しても白黒レベルに優れた液晶表示装置が得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明は、次に記す発明からなる。

(1) 正の固有複屈折を有し、ガラス転移温度が50℃以下であるネマチック相またはスメクチック相を示す液晶オリゴマーの重合物を含むフィルムであり、該フィルムの光学軸がフィルム面内にあり、該フィルムの屈折率*



【化7】

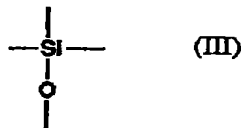


【式中、Aは下式（III）または（IV）で表される基であり、式（III）において-Si-O-は式

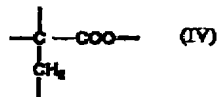
（I）または（II）の主鎖であり、式（IV）において-C-CH₂-は式（I）または（II）の主鎖であり、COO基は（CH₂）グループに結合する。式

（I）においてAが式（III）のとき、および式（II）においてAが式（III）のとき、R₁ およびR₂ はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基である。式（I）においてAが式（IV）のとき、および式（II）においてAが式（IV）のとき、R₁、R₂ はそれぞれ独立に水素または炭素数1～6のアルキル基である。

【化8】



【化9】



kとk' はそれぞれ独立に2～10の整数を表し、mとm' はそれぞれ独立に0または1であり、Ar₁、Ar

* 異方性Δnと膜厚dの積であるレターデーションの30℃における値が100nm以上であり、かつレターデーションの30℃における値に対する80℃における値の比が0.95～0.5であることを特徴とする位相差フィルム。

【0009】（2）液晶オリゴマーが下記反復単位

（I）および（II）を主たる構成単位とする直鎖または環状の液晶オリゴマーから選ばれ、該オリゴマー1分子中の反復単位（I）および（II）の数をそれぞれnおよびn' とするとき、nおよびn' はそれぞれ独立に1～20の整数であり、4≤n+n' ≤21であり、n:n' の比は20:1～1:3であり、反復単位（II）の末端基が重合していることを特徴とする（1）記載の位相差フィルム。

【化6】

Ar₃ およびAr₄ はそれぞれ独立に1, 4-フェニレン基、1, 4-シクロヘキサン基、ピリジン-2, 5-ジイル基またはピリミジン-2, 5-ジイル基であり、LとL' はそれぞれ独立に-CH₂-O-, -O-CH₂-, -COO-, -OCO-, -CH₂-CH₂-, -CH=N-, -N=CH-または

【化10】



で示される2価の基であり、pとp' はそれぞれ独立に0または1であり、Rはハロゲン、シアノ基、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基であり、R' は水素または炭素数1～5のアルキル基である。]

【0010】（3）位相差フィルムが、透明または半透明な基材上に成膜されてなることを特徴とする（1）記載の位相差フィルム。

【0011】（4）位相差フィルムが、透明または半透明な基材上に成膜されてなることを特徴とする（2）記載の位相差フィルム。

【0012】（5）基材がフィルム面内に光学軸を有し、かつ正の固有複屈折を有する、熱可塑性高分子からなる一軸配向した位相差フィルムであることを特徴とする（3）または（4）記載の位相差フィルム。

【0013】（6）前記（2）記載の液晶オリゴマー

を、表面に配向手段を有する(3)または(4)記載の基材上に成膜後、熱処理を行ない、光学軸をフィルム面内にあるようにし、反復単位(II)の末端基を重合することを特徴とする(1)、(2)、(3)または

(4)記載の位相差フィルムの製造方法

【0014】(7)前記(2)記載の液晶オリゴマーを、表面に配向手段を有する基材上に成膜後、熱処理を行ない、光学軸をフィルム面内にあるようにし、反復単位(II)の末端基を重合した後、表面に配向手段を有する基材から剥離し、(3)または(4)記載の基材に転写することを特徴とする(1)、(2)、(3)または(4)記載の位相差フィルムの製造方法。

【0015】(8)前記(1)、(2)、(3)または(4)記載の位相差フィルムと、フィルム面内に光学軸を有し、かつ正の固有複屈折を有する熱可塑性高分子からなる一軸配向した位相差フィルムとが貼合または積層されてなる位相差フィルム。

【0016】(9)電極を有する基板に挟持された、正の誘電率異方性を有し、電圧無印加時にほぼ水平にかつ螺旋軸を基板に垂直方向にねじれ配向した液晶層からなる液晶セルと、その外側に配置される偏光フィルムと、該液晶セルと該偏光フィルムとの間に配置された、

(1)、(2)、(3)、(4)、(5)または(8)記載の位相差フィルムから選ばれた少なくとも一つを用いることを特徴とする液晶表示装置。

【0017】次に、本発明を詳細に説明する。本発明の位相差フィルムはガラス転移温度が50℃以下であり、ネマチック相またはスメクチック相を示す液晶オリゴマーにおいて、それを構成するメソゲン基の末端で重合されている液晶オリゴマー重合物を含むフィルムである。これらの液晶オリゴマーとしては重合性のメソゲン基を有しておれば、特に制限はないが、反復単位(I)および(II)からなる重合性基を有する液晶オリゴマーであり、かつ液晶状態で正の固有複屈折を有し、ネマチック相またはスメクチック相をとる側鎖型液晶オリゴマーが好ましい。側鎖型液晶オリゴマーの骨格鎖としてはポリ-1-アルキルアクリル酸エステル、ポリシロキサンなどが例示され、直鎖または環状のものが利用できるが、液晶オリゴマーの化学的安定性の観点から、環状の構造が好ましい。ポリ-1-アルキルアクリル酸エステルの中では、ポリメタクリル酸エステルまたはポリアクリル酸エステルが好ましく、さらに好ましくはポリメタクリル酸エステルである。これらの中で、ポリシロキサン系の側鎖型液晶オリゴマーが好ましい。液晶性を与える基(以下、メソゲン基ということがある。)は屈曲鎖(以下、スペーサーということがある。)を介して、主鎖と結合したものが一般的に使用できる。

【0018】重合性液晶オリゴマーの、液晶状態を示す上限の温度について特に制限はないが、基材との積層時の乾燥や配向処理のために、液晶相から等方相への転移

温度(以下、液晶相/等方相の転移温度と記すことがある。)が、好ましくは200℃以下になるように、さらに好ましくは170℃以下となるように、特に好ましくは150℃以下となるようにスペーサーの長さやメソゲン基の種類、反復単位数を選択することが望ましい。また、結晶相またはガラス相と液晶相との転移温度(以下、ガラス転移点と記すことがある。)については、液晶セルの複屈折の温度依存性との適合性から低い方が好ましく、具体的には50℃以下が好ましく、さらに好ましくは30℃以下である。

【0019】本発明で用いる重合性液晶オリゴマーの反復単位の数 n と n' は、それぞれ独立に1から20までの整数であり、 n と n' の合計が4から21となるように選ぶ。液晶オリゴマーの配向性と重合後の配向の固定の観点から、 n と n' の比は20:1から1:3の範囲であり、好ましくは3:1から1:3、さらに好ましくは3:1から1:2である。 n と n' の比の制御は後述のようにこれら液晶オリゴマーを合成するときに行なうことができる。

【0020】該液晶オリゴマーは主鎖とメソゲン基を結ぶスペーサーによっても、液晶転移温度、配向性が影響される。短いスペーサーではメソゲン基の配向性が良好でなく、また長いスペーサーではメソゲン基の配向後の緩和が起こりやすいことから、スペーサーとして、炭素数2から10までのアルキレン基またはアルキレンオキシ基が好ましい。特に高配向性の観点から炭素数2から6までのアルキレン基またはアルキレンオキシ基が好ましい。また、合成の容易さから、アルキレンオキシ基がより好ましい。具体的に好ましい基として—(CH₂)₂—、—(CH₂)₃—、—(CH₂)₄—、—(CH₂)₅—、—(CH₂)₆—、—(CH₂)₇—、—(CH₂)₈—、—(CH₂)₉—、—O—、—(CH₂)₂—O—、—(CH₂)₃—O—、—(CH₂)₄—O—、—(CH₂)₅—O—、—(CH₂)₆—O—、—(CH₂)₇—O—、—(CH₂)₈—O—、—(CH₂)₉—O—が例示される。

【0021】本発明の配向した液晶オリゴマー重合物を含む位相差フィルムでは、屈折率の異方性が大きいことが工業上有利である。このためには、メソゲン基は屈折率異方性の大きな基が好ましい。このようなメソゲン基を与える構造としては、反復単位(I)または(II)式中のAr₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄が、それぞれ独立に1,4-フェニレン基、1,4-シクロヘキサン基、ピリジン-2,5-ジイル基またはピリミジン-2,5-ジイル基のものが挙げられる。また、Ar₁とAr₂を、またはAr₃とAr₄を結合する2価の基Lが、—CH₂—O—、—O—CH₂—、—COO—、—OCO—、—CH₂—CH₂—、—CH=N—、—N=CH—または

【0022】

【化11】



で示される 2 価の基が挙げられる。また、 Ar_1 と Ar_2 が直接結合した基 ($p=0$ のとき) もしくは Ar_3 と Ar_4 が直接結合した基 ($p'=0$ のとき) が挙げられる。これらの中で好ましくは、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 がそれぞれ独立に 1, 4-フェニレン基、ピリジン-2, 5-ジイル基、ピリミジン-2, 5-ジイル基であり、さらに好ましくは 1, 4-フェニレン基である。また結合基 L 、 L' はそれぞれ独立に $-CH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 基が好ましく、さらに好ましくは $-COO-$ 基である。

【0023】反復単位 (I) における R 基は、メソゲン基の誘電率異方性や配向性に影響するので、屈折率異方性の高い液晶オリゴマーフィルムを得る観点から、ハロゲン、シアノ基、炭素数 1~10 のアルキル基、または炭素数 1~10 のアルコキシ基が選ばれる。好ましくは、シアノ基、炭素数 1~10 のアルキル基または炭素数 1~10 のアルコキシ基であり、さらに好ましくはシアノ基または炭素数 1~10 のアルコキシ基である。



【0024】反復単位 (II) における末端基は、液晶

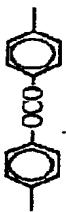

オリゴマーの配向を重合により固定するための基である。重合基としては $-OCO-C(R')=CH_2$ (R' は水素または炭素数 1~5 のアルキル基を表す。) であり、アクリレート基、メタアクリレート基が例示される。これらの基の重合方法には特に制限はないが、ラジカル開始剤による光重合や熱重合が例示され、操作の簡便さや配向の固定の効率の観点から、光重合が好ましい。光重合の開始剤としては公知のものが利用できる。

10 【0025】反復単位 (I) に示される繰り返し単位を持つ直鎖状もしくは環状の液晶オリゴマーに用いられる非重合性のメソゲン基を以下に例示する。なお、たとえば、表 1 において、番号 1 は Ar_1 、 $-L$ 、 $-Ar_2$ がジフェニル基であり、R 基が $-CN$ 基であり、スペーサーとして $-(CH_2)_n-$ 基である非重合性のメソゲン基を示す。以下も同様の意味である。

【0026】



【表 1】

$\text{Ar}_1-(\text{L})_p-\text{Ar}_2$	R基	スベ一サ一					
		$-(\text{CH}_2)_3-$	$-(\text{CH}_2)_4-$	$-(\text{CH}_2)_5-$	$-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$	$-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-$
 同上 同上 同上 同上	-CN	1	2	3	4	5	6
	$-\text{OCH}_3$	7	8	9	10	11	12
	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	13	14	15	16	17	18
	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	19	20	21	22	23	24
	-F	25	26	27	28	29	30
 同上 同上 同上 同上	-CN	31	32	33	34	35	36
	$-\text{OCH}_3$	37	38	39	40	41	42
	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	43	44	45	46	47	48
	$-\text{C}_6\text{H}_{13}$	49	50	51	52	53	54
	-F	55	56	57	58	59	60

Ar ₁ -(L) _p -Ar ₂	R基	スペーサー					
		-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₃ -O-	-(CH ₂) ₄ -O-	-(CH ₂) ₅ -O-
 同上 同上 同上 同上	-CN	61	62	63	64	65	66
	-OCH ₃	67	68	69	70	71	72
	-OC ₂ H ₅	73	74	75	76	77	78
	-C ₆ H ₁₃	78	80	81	82	83	84
	-F	85	86	87	88	89	90
 同上 同上 同上 同上	-CN	91	92	93	94	95	96
	-OCH ₃	97	98	99	100	101	102
	-OC ₂ H ₅	103	104	105	106	107	108
	-C ₆ H ₁₃	109	110	111	112	113	114
	-F	115	116	117	118	119	120

【0029】

15

Ar ₁ (Ar ₂) _p -Ar ₂	R ₂	スベーク				
		-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₃ -O-	-(CH ₂) ₄ -O-
 同上 同上 同上 同上	-CN	121	122	123	124	125
	-OCH ₃	127	128	129	130	131
	-OC ₂ H ₅	133	134	135	136	137
	-C ₆ H ₁₃	138	140	141	142	143
	-F	145	146	147	148	149
 同上 同上 同上 同上	-CN	151	152	153	154	155
	-OCH ₃	157	158	159	160	161
	-OC ₂ H ₅	163	164	165	166	167
	-C ₆ H ₁₃	169	170	171	172	173
	-F	175	176	177	178	179
						180

【表4】

(9)

特開平8-5839

16



【0030】これらのメソゲン基のなかで、シアノ基を有する番号1~6、31~36、61~66、181~186、211~216の基が好ましく、さらに好ましくは番号31~36である。これらのメソゲン基はポリシロキサン系主鎖に結合したものが高い配向性を示すことから好ましく、環状シロキサンに結合したものが特に好ましい。

【0031】また、反復単位(II)を持つ直鎖状もしくは環状の液晶オリゴマーに用いられる重合性のメソゲン基を以下に例示する。

【0032】

【表 5】

【0033】
【表6】

Ar ₃ -(L') _p -Ar ₄	R' 基	スベ-サ-				
		-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₃ -O-	-(CH ₂) ₄ -O-
 同上	H	241	242	243	244	245
	CH ₃	247	248	249	250	251
 同上	H	253	254	255	256	257
	CH ₃	259	260	261	262	263

19

(11)




特開平8-5839

10


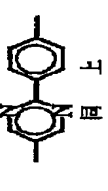
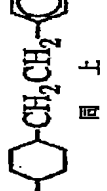
20

30

【0034】
【表7】

Ar ₃ -(L') _p -Ar ₄	R' 基	スベ-サ-				
		-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₃ -O-	-(CH ₂) ₄ -O-
 同上	H	265	266	267	268	269
	CH ₃	271	272	273	274	275
 同上	H	277	278	279	280	281
	CH ₃	283	284	285	286	287
 同上	H	289	290	291	292	293
	CH ₃	295	296	297	298	299

20

Ar ₃ (L') _p - Ar ₄	R' 基	スペーサー				
		-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₃ -O-	-(CH ₂) ₄ -O-
	H	301	302	303	304	305
	CH ₃	307	308	309	310	311
	H	313	314	315	316	317
	CH ₃	319	320	321	322	323
	H	325	326	327	328	329
	CH ₃	331	332	333	334	335

【0035】これらの重合性のメソゲン基の中で、メタクリレート基を有する番号247～252、259～264、271～276、319～324、331～336の基が好ましく、さらに好ましくは番号259～264の基である。これらのメソゲン基は直鎖、または環状ポリシロキサン系主鎖に結合したものが、良好な特性を示すことから好ましく、環状ポリシロキサンに結合したものがさらに好ましい。

【0036】これら液晶オリゴマーの合成方法としては、特公昭63-47759号公報や特開平2-149544号公報に記載の方法が採用できる。例えば、ポリシロキサン鎖に該側鎖のメソゲン基を付加させる方法やメソゲン基を屈曲性のスペーサー基を介して有するア

リル酸エステルやメタクリル酸エステルを重合する方法が例示される。ポリシロキサン鎖にメソゲン基を付加する場合には、反復単位(I)または(I I)の側鎖のメソゲン基と同じ構造を有し、スペーサーであるアルキレンオキシ基を生成する末端に不飽和2重結合を有するω-アルケニルオキシ基を有する反応原料をポリシロキサンと白金触媒下に反応させることで得られる。この反応時に、非重合性のメソゲン基と重合性のメソゲン基に対応する反応原料仕込み比率で2種類のメソゲン基の結合

- 10 比率を制御することができる。同様に、主鎖がアクリル酸エステル系またはα-アルキルアクリル酸エステル系では相当するメソゲン基を有する2種類のモノマーを共重合する際にモノマーの仕込み比率を制御することで重合性メソゲン基と非重合性のメソゲン基の比率を制御できる。このようにして得られた液晶オリゴマーは、ネマチック相またはスメクチック相を示すものが好ましく用いられる。該液晶オリゴマーは、単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。さらに、反復単位(I)のみからなる液晶オリゴマーや低分子液晶化合物を混合して用いてもよい。しかし、この場合、機械的な強度を大幅に低下させない含有量が好ましく、50重量%以下が例示される。さらに好ましくは30重量%以下である。液晶オリゴマーの重合物を含む位相差フィルムの屈折率異方性(Δn)とフィルム厚み(d)の積であるレターデーション(R)の30℃における値は、100nm以上であり、好ましくは200nm以上300nm以下であり、さらに好ましくは300nm以上1500nm以下の範囲である。さらに、この位相差フィルムのレターデーションの温度依存性も液晶セルの温度依存性に追従する必要があるので、30℃におけるR値(R₃₀)に対する80℃における値(R₈₀)の比、すなわちR₈₀/R₃₀の値が、0.95～0.5であり、好ましくは0.9～0.7である。
- 20 30

【0037】以下に本発明で用いる部材を順に説明する。本発明の位相差フィルムの液晶オリゴマーの重合物は薄膜で用いることが好ましく、通常は基材上に成膜される。このとき使用する基材としてはガラスなどの無機質基板や、高分子フィルム、または正の固有複屈折を有する熱可塑性高分子からなる位相差フィルムが用いられる。無機質基板としては透明もしくは半透明のガラス板、または液晶セルに使用されるガラス板の外側や、Si、Al、Mg、Zrなどの酸化物やフッ化物などの無機化合物やセラミックスなどが例示される。

【0038】高分子フィルムとしては、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、2酢酸セルロース、3酢酸セルロース、ポリステレン、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが例示され、好ましくはポリカーボネート、ポリスルホン、3酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリ

スチレンが例示される。

【0039】本発明の位相差フィルムの製造方法では、液晶オリゴマーの光学軸をフィルム面内に配置するために熱処理を行うが、熱処理温度で光学的性質や形状の変化が起こらない基材が好ましく、高分子材料ではガラス転移温度が高い熱可塑性エンジニアリング高分子、または可塑材が添加されている高分子では流動温度が高い高分子が挙げられる。高分子のガラス転移温度は特に制限はないが、好ましくは100℃以上、さらに好ましくは110℃以上である。この条件を満たす高分子として3

酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

【0040】これらの基板に用いる高分子フィルムの厚みとして、1μm以上500μm以下が好ましく、さらに好ましくは10μm以上300μm以下、特に好ましくは40μm以上200μm以下である。

【0041】これらの高分子フィルムの製造方法としては、溶剤キャスト法、押出成形法、カレンダー成型法、プレス成形法などの成形方法を用いればよい。

【0042】後述するように、高分子フィルム上に液晶オリゴマーを成膜するために、該液晶オリゴマーを溶媒に溶解し塗布することも可能であるが、塗布の際に高分子フィルムに耐溶剤性を付与するために表面に公知の耐溶剤性膜を形成してもよい。具体的に耐溶剤性膜の形成方法としては、Si、Al、Mg、Zrなどの酸化物やフッ化物などの無機化合物を表面に蒸着する方法；ポリビニルアルコール・ポリエチレンビニルアルコール共重合体、プルラン、デキストリンなどの水溶性の高分子を塗布する方法；またはポリウレタン系、アクリルオリゴマー系、アクリルシリコン系もしくはオルガノポリシロキサン系樹脂などのモノマーを塗布した後、熱重合や光重合にてモノマー間を三次元的に架橋する方法などが例示される。

【0043】これらの表面処理膜と液晶オリゴマーの溶媒の濡れ性が悪く、塗布膜の膜質に問題がある場合は、表面処理膜に表面改質手法を施し改質して用いてもよい。改質法としては酸素などのプラズマにて処理する方法、波長が300nm以下の紫外線を照射する方法やコロナ処理する方法が例示される。

【0044】本発明におけるレターデーションの30℃における値が100nm以下の基材として、上記したガラスやセラミックスなどの無機基材や上述した高分子フィルムが使用できる。高分子フィルムとしては、特にフィルムに成膜直後で延伸されていない3酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリスルホンまたはポリエーテルスルホンが好ましい。これらの光学的に等方的とみなせる基材のレターデーションは小さい方が好ましいが、0nmにすることは技術的にも製造コストの観点からも困難であるので、100nm以下の基材が好ましく、よ

り好ましくは70nm以下の基材が好適に使用できる。

【0045】また、液晶オリゴマーの重合物を含む位相差フィルムを転写する場合には、液晶オリゴマーを成膜、配向に用いる基材は透明または半透明である必要はなく、表面に配向手段を有する基材として、上記したガラス、セラミックスなどの無機基板以外に金属を用いることも可能である。金属としては表面を研磨したアルミニウム、ステンレスなどの板やこれらの金属をベルト状に加工したものが例示される。

【0046】次に、液晶オリゴマーの重合物を含む位相差フィルムの基材または積層する際に用いる正の固有複屈折を有する熱可塑性の高分子としては、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、2酢酸セルロース、3酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール共重合体、ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。該熱可塑性高分子を延伸して、一軸配向させて位相差フィルムとして用いる。これらの熱可塑性高分子からなる位相差フィルムは液晶オリゴマーの基材として用いてもよいし、液晶オリゴマーと貼合または積層して用いてもよい。

【0047】これらの熱可塑性高分子からなる位相差フィルムの原料として用いるフィルム（以下、原反フィルムということがある。）の製造方法としては、溶剤キャスト法、押出成形法、プレス成形法などの成形方法を用いればよい。該原反フィルムを、フィルム面内に光学軸を持つ一軸配向した位相差フィルムとする延伸方法としては、テンター延伸法、ロール間延伸法、ロール間圧縮延伸法などが例示される。均質な位相差フィルムを得るには、溶剤キャスト法により成膜したフィルムをテンター延伸法またはロール間延伸法により延伸することが好ましい。

【0048】位相差フィルムの膜厚などは後述する液晶オリゴマーと位相差フィルムのレターデーションの温度変化量に応じて適宜選択すればよいが、均一な位相差フィルムを得ることおよび生産性の観点から膜厚は50～200μmが好ましい。

【0049】次に本発明で用いる配向手段としては配向膜を用いる方法や、配向膜を用いず基材の表面を直接ラビングする方法が例示される。配向膜としては液晶オリゴマーを水平配向するものであれば公知のものが使用可能である。例えば、ポリイミドやポリアミドなどの熱硬化性の樹脂、アクリルオリゴマーなどの光硬化性樹脂を光硬化したもの、ポリビニルアルコールなどの親水性高分子、シリカやアルミナなどの無機物が例示される。これらの材料の薄膜を基板上に形成した後ラビングすることにより重合性液晶オリゴマーを水平配向させることができる。また、別の種類の配向膜としては、Si、Al、Mg、Zrなどの酸化物やフッ化物などの無機化合物などを斜方蒸着した斜方蒸着膜も例示される。

【0050】配向膜の膜厚については、一般的に $0.01\mu\text{m}$ 以上であれば配向性能を発揮するが、配向膜が厚すぎると作業性が悪くなることから、 $0.01\sim 5.0\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.02\sim 3.0\mu\text{m}$ である。耐溶剤性を付与するための表面処理膜を配向膜として用いる場合には薄すぎると耐溶剤性がなくなるのでこの場合の配向膜の膜厚は $0.1\sim 10.0\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ である。

【0051】さらに、上述した高分子フィルムの耐溶剤性の向上のための表面処理膜を配向膜として用いてもよく、例えば無機化合物を表面に蒸着する場合には斜方蒸着をしたり、熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂の場合硬化した後に、また水溶性の高分子膜の場合、水が蒸発した後に樹脂膜をラビングしてもよい。また、表面処理膜と溶媒に溶解した液晶オリゴマーの濡れ性の向上のために表面改質法を使用してもよいことは既に述べたが、これらの表面改質は表面処理膜をラビングする前に行う方が液晶オリゴマーの配向性の観点から好ましい。

【0052】次に、本発明のフィルム面内に光学軸を有する液晶オリゴマー重合体からなる位相差フィルムの製造方法を液晶オリゴマーを基材上に成膜する場合を例にとって述べる。

【0053】まず上記した基材上へ配向膜を作製する。基材上への配向膜の作製法は、配向膜に応じた公知の方法が使える。無機物の配向膜の場合、成膜は斜方蒸着法で行うことが好ましい。具体的には蒸着源に対して基板を適当な角度で傾斜する治具を用いる方法や、蒸発源と基板との間に邪魔板を設け蒸発物の方向を変える方法を用いて、抵抗加熱蒸着法、電子線加熱蒸着法またはスパッタリング法などにより成膜する方法が挙げられる。これらの中でも電子線加熱蒸着法やスパッタリング法が好ましい。

【0054】樹脂の配向膜の場合、基材上に塗布した後にラビングを行う。基材として高分子フィルムを用いる場合、配向膜の均一性を向上する観点から、高分子フィルムまたは上述した表面処理した高分子フィルムの表面をプラズマ処理、コロナ処理、紫外線照射、酸やアルカリを用いた処理など公知の表面改質技術によりこれら高分子フィルムの表面張力を大きくする処理を施してもよい。配向膜の塗布法としてはロールコート法、グラビアコート法、バーコート法、スピンコート法、スプレーコート法、プリント法、デッピング法などが例示される。この中でも生産性良く均一な膜厚が得られることからロールコート法、グラビアコート法、バーコート法が好ましい。

【0055】配向膜として熱硬化性樹脂を用いる場合、熱処理を行う。熱処理温度は使われる基材の軟化点および生産性を考慮して適宜選択することができる。配向膜として光硬化性樹脂を用いる場合は紫外線硬化など公知

の硬化方法が使われる。ラビングはパフ布や植毛ローラーで配向膜表面を擦ることにより行われる。布やローラーの種類やこれらのラビング材に加える圧力については特に制限はない。また、基材としてガラスやセラミックスや金属を用いる場合、これらの基材上に上記の配向膜を設けてもよいし、これらの基材表面を直接ラビングしてもよい。ラビングに用いる材質は上述したパフ布や植毛ローラーのほかに、 1000 番以上のサンドペーパーや、粒径の細かいアルミナなどの懸濁液を染み込ませた布などを用いてもよい。

【0056】次いで、配向膜を有する基材上に液晶オリゴマーを成膜する。液晶オリゴマーの成膜方法として、液晶オリゴマーを溶液状態で塗布する方法、等方相状態で塗布する方法が例示され、溶液状態から塗布する方法が好ましい。塗布方法としては通常のロールコート法、グラビアコート法、バーコート法、スピンコート法、スプレーコート法、プリント法、デッピング法などが例示される。この中でも生産性良く均一な膜厚が得られることからロールコート法、グラビアコート法、バーコート法が好ましい。

【0057】液晶オリゴマーフィルムの厚みとしては、 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.5\sim 10\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $1\sim 7\mu\text{m}$ である。 $0.1\mu\text{m}$ より薄いと光学的な特性の発現の程度が小さくなり、 $20\mu\text{m}$ を超えると配向しにくいので好ましくない。

【0058】次いで液晶オリゴマーの熱処理を行なう。熱処理温度は液晶オリゴマーが液晶相を示す温度以上であれば特に制限はないが、熱処理温度が低くガラス相または結晶相転移温度に近いと配向に時間がかかり工業的な観点から好ましくなく、また熱処理温度が高すぎ、用いる基材のガラス転移温度または添加材が添加されている基材では基材の流動温度以上になると基材や配向膜の変形するなどの問題が生じるので好ましくない。液晶オリゴマーの液晶相／等方相転移温度を T_i と書き、基材や配向膜の変形が生ずる温度を T_s と書くことにすると、熱処理温度として $(T_i-60)^\circ\text{C}\sim (T_s-30)^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $(T_i-50)^\circ\text{C}\sim (T_s-40)^\circ\text{C}$ である。また、熱処理における昇温速度、冷却速度については、昇温・冷却速度が小さいと工業的に不利なので大きい方が好ましく、具体的には $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上が好ましく、 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上がさらに好ましい。熱処理時間についても特に制限はないが、あまり短いと配向性が十分でなく、あまり長くと工業的に好ましくないため、 0.2 分以上 20 時間以下が好ましく、 1 分以上 1 時間以下がさらに好ましい。以上の熱処理により、液晶オリゴマーのメソゲン基はフィルム面内で配向し、フィルム面内に光学軸を持つようになる。

【0059】フィルム面内に光学軸を持つように配向処理したのち、重合性液晶オリゴマーを重合する。重合方

10

20

30

40

50

法としては配向を保持したままで重合することが必要であるから、光重合、 γ 線などの放射線重合、熱重合が例示される。光重合や熱重合では公知の重合開始剤を用いることができる。これらの重合方法の中で工程の簡単さから、光重合と熱重合が好ましく、さらに、配向の保持の良好さから光重合がより好ましい。

【0060】光重合に用いる光の照射光量は、光量が少なすぎると配向の保持が完全でなく、光量が多すぎると生産性が悪くなることから、 $50 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく、より好ましくは $100 \sim 5000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましい。

【0061】また、本発明の位相差フィルムの製造方法では、液晶オリゴマーを配向手段を有する基材（以下、基材Aと呼ぶ。）上にフィルムに成膜し、熱処理、重合した後に基材から剥離し他の基材（以下、基材Bと呼ぶ。）に転写することも可能である。基材Aから基材Bへの液晶オリゴマーの転写は粘着剤を用いるのが好ましく、粘着剤がついた基材Bを液晶オリゴマーフィルムがついた基材A上にラミネートし液晶オリゴマーフィルムを基材Aから剥離する方法や、2枚のセパレーター（離型性の基材）に粘着剤が挟持されたノンキャリアタイプの粘着剤の片側のセパレーターを剥がした後基材A（または基材B）にラミネートし、残る片側のセパレーターを剥がし基材B（または基材A）にラミネートした後基材A（または基材B）から液晶オリゴマーフィルムを剥離する方法が例示される。

【0062】本発明の液晶オリゴマー重合物からなる位相差フィルムまたは液晶オリゴマー重合物と基材とを有する位相差フィルムのレターデーションの温度変化率は、液晶オリゴマーの反復単位やスペーサー長を適宜選ぶことが可能なので、組合わせて使用するSTNセルの温度変化率に応じて最適になるように選択することができることを特徴とする。すなわち、STNセルの温度変化率が大きい場合には、位相差フィルムの温度変化率もそれに合わせて大きくし、STNセルの温度変化率が小さい場合には、位相差フィルムの温度変化率もそれに合わせて小さくすればよい。液晶オリゴマー重合物からなる位相差フィルムのレターデーションの温度変化を大きくするためには、液晶オリゴマーの反復単位数を小さくしたり、主鎖とメソゲンを結ぶスペーサー長を長くして該液晶オリゴマーの粘度を下げる方法が例示される。また、重合性液晶オリゴマーの架橋度を低くする方法も有効である。逆に、液晶オリゴマー重合物からなる位相差フィルムのレターデーションの温度変化を小さくするためには、液晶オリゴマーの反復単位数を大きくしたり、主鎖とメソゲンを結ぶスペーサー長を短くして該液晶オリゴマーの粘度を上げる方法が例示される。また、重合性液晶オリゴマーの架橋度を高くする方法が例示される。

【0063】本発明の別の形態である、基材に熱可塑性高分子からなる位相差フィルムを用いた液晶オリゴマー

重合物と基材を有する位相差フィルムや、液晶オリゴマー重合物からなる位相差フィルムと熱可塑性高分子からなる位相差フィルムとを貼合または積層した位相差フィルムの場合、該位相差フィルムのレターデーションの温度変化を大きくするために、上述した方法以外に、熱可塑性高分子からなる位相差フィルムの膜厚を小さくし、液晶オリゴマー位相差フィルムの膜厚を大きくする方法や、熱可塑性高分子からなる位相差フィルムの延伸倍率を大きくする方法などが例示される。また該位相差フィルムのレターデーションの温度変化を小さくするために、上述した方法と逆の方法が例示される。

【0064】本発明の液晶表示装置において、液晶オリゴマー重合物からなる位相差フィルム、液晶オリゴマー重合物と基材を有する位相差フィルムを配置する位置は、液晶ディスプレイの偏光板と液晶セルの間であれば特に制限はない。

【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。得られた液晶オリゴマーのガラス転移点や液晶相と等方相との転移温度は偏光顕微鏡観察と示差走査熱量計(DSC)によって評価した。液晶オリゴマーを走査速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で走査し、2回目以降のデータから転移温度を評価した。T_gについては昇温時の吸熱カーブの一次微分のピークをT_gとみなし、T_iについては液晶相/等方相転移によると思われる吸熱ピークをT_iとみなした。

【0066】位相差フィルムのレターデーションは、セナルモンコンペンセーターを装備した偏光顕微鏡を用いてセナルモンの複屈折測定法にて測定した。測定波長は 546 nm である。

【0067】実施例1

ポリアミク酸をN-メチルピロリドンに溶解し3%溶液としガラス板上にスピンコートしたのち基板ごとに 20°C で3時間熱処理し、厚さ $0.02 \mu\text{m}$ のポリイミド膜を得た。さらに得られたポリイミド膜をナイロン植毛ローラーでラビングした。特公昭63-41400号公報記載の方法と同様に、4-(アリルオキシ)-安息香酸-4'-シアノフェニルエステルと4-(アリルオキシ)-安息香酸-(4'-メタクロイルオキシフェニル)エステルとを1:1の混合比でペンタメチルシクロペンタシロキサンと反応させ、非重合性メソゲン基と重合性メソゲン基を有する環状ペンタシロキサン液晶オリゴマーを得た。この液晶オリゴマーは元素分析、赤外吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから構造を確認した。

【0068】また、得られた重合性液晶オリゴマーのT_gは 18.7°C であり、T_iは 117.5°C であった。この重合性液晶オリゴマーをトルエンに $20 \text{ wt}\%$ になるよう溶解し、さらに光重合開始材として商品名イルガキュアー907（チバガイギー社製）を液晶オリゴマー

に対して 2 wt % になるよう混合した。ラビングしたポリイミド配向膜を付けたガラス基板上にこの重合性液晶オリゴマー溶液をスピンコート法を用いて塗布した。得られたガラス／ポリイミド／液晶オリゴマー（／は積層されていることを表す。）を 150℃ に加熱したホットプレート上で 1 分間加熱し、冷却した。

【0069】得られた重合性液晶オリゴマー膜をクロスニコル下でラビング方向が偏光板の吸収軸に平行になるように置いたところ消光し、ラビング方向を偏光板の吸収軸に平行でない方向に配置したところレターデーションを示したことから重合性液晶オリゴマーは水平配向していることがわかった。さらに、高圧水銀ランプの紫外線を得られた重合性液晶オリゴマー膜に積算照射光量が 1000 mJ/cm² になるように照射した。得られた液晶オリゴマー重合物膜のレターデーションの温度変化を測定したところ図 1 に示すようになりレターデーションの温度変化は測定誤差の範囲内で可逆的であることがわかった。なお、図中の矢印は温度変化の順を示す（以下、同じである。）。

【0070】STN パネルに正面コントラストが最大になるよう液晶オリゴマー重合物膜を積層する。得られた STN ディスプレイを 60℃ に加熱しても白黒表示が可能になる。

【0071】比較例 1

紫外線を照射しない以外は実施例 1 と同様にして重合性液晶オリゴマー膜を得た。得られた重合性液晶オリゴマー膜は水平配向していたが、レターデーションの温度変化は図 2 に示すようになり可逆的でなかった。

【0072】比較例 2

フィルム面内に光学軸を有し、かつ正の固有複屈折を有する、熱可塑性高分子からなる一軸配向した位相差フィルムとして、ポリカーボネート製の位相差フィルム〔商品名 スミカライト（SEF-400426）住友化学工業（株）製、レターデーション 380 nm、視野角 39°〕のレターデーションの温度依存性を測定したところ、図 3 に示すような変化を示し実施例 1 に記載された液晶オリゴマー重合物からなる位相差フィルムよりレターデーションの温度変化の割合が小さかった。

【0073】実施例 2

光架橋性ハードコート剤〔商品名 スミフレックス XR-11：住友化学工業（株）製〕をガラス基板上にスピンコートした後、高圧水銀ランプの紫外線を積算照射光量が 1000 mJ/cm² になるよう照射し、ハードコート膜を得た。得られたハードコート膜付きガラス基板を酸素プラズマ処理した（圧力 0.05 Torr、RF 周波数 13.56 MHz にて 50 mW 印加）。プラズマ処理後実施例 1 と同様にラビングを行い配向膜を有する基板を得た。得られた基板上に実施例 1 と同様に液晶オリゴマーを成膜し、熱処理を行い、紫外線を照射し位相差フィルムを得た。得られた位相差フィルムは 133、

6 nm のレターデーションを示し、かつクロスニコル下でラビング方向が偏光板の吸収軸に平行になるように配置したところ消光したことから重合性液晶オリゴマーは水平配向していることがわかった。

【0074】比較例 3

ハードコート膜付きガラス基板をラビングした後プラズマ処理した以外は実施例 2 と同様に重合性液晶オリゴマー膜を得た。得られた重合性液晶オリゴマー膜をクロスニコル下に置き水平面内で回転したが全方位で消光した。次に任意の軸の回りで傾斜したところレターデーションが現われたことから重合性液晶オリゴマーは垂直配向していることがわかった。

【0075】実施例 3

実施例 1 のポリイミドの代わりにポリビニルアルコールを配向膜として用い、130℃ で 3 分間熱処理した以外は実施例 1 と同様にしてガラス／ポリビニルアルコール／重合性液晶オリゴマーを得た。得られた重合性液晶オリゴマー膜は 208.5 nm のレターデーションを示し、クロスニコル下で消光位があることから水平配向していることがわかった。得られた重合性液晶オリゴマー膜に高圧水銀ランプからの紫外線を積算光量で 1000 mJ/cm² になるよう照射した。液晶オリゴマー膜上に粘着剤を貼り付け、3 酢酸セルロースフィルムと貼合した後、60℃ に加熱した水中でポリビニルアルコールを溶かし、液晶オリゴマー膜を 3 酢酸セルロースフィルムに転写する。得られた 3 酢酸セルロース／粘着剤／液晶オリゴマーのレターデーションを測定すると可逆的な温度変化を示す。

【0076】実施例 4

実施例 3 のガラス板の代わりにポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムやステンレスなどの金属製のペルトを基板として用いる以外は実施例 3 と同様にして水平配向する重合性液晶オリゴマー膜を得て、3 酢酸セルロースなどの光学的に等方的なフィルムや正の固有複屈折を有する熱可塑性高分子を一軸配向した位相差フィルムなどの上に転写する。得られた 3 酢酸セルロース／粘着剤／液晶オリゴマーのレターデーションは可逆的な温度変化を示す。

【0077】

【発明の効果】本発明の位相差フィルムは、レターデーションの温度依存性が STN セルに近い位相差フィルムを得ることができるので、組合わせて使用する液晶表示セルの温度変化率に応じて容易に温度変化率を適合させることができる。本発明の位相差フィルムの製造方法は、高温での熱処理が不要であり、工業的に有利である。また、本発明の位相差フィルムを用いた液晶表示装置は、高温での表示特性を著しく向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 記載の液晶オリゴマー重合物のレター

31

デーシヨンの温度依存性を示す図。

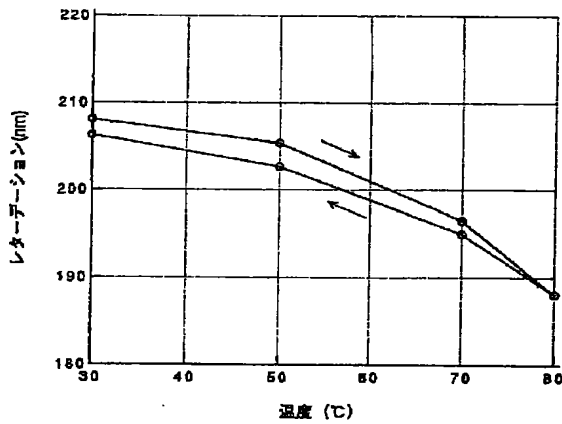
【図 2】 比較例 1 記載の重合性液晶オリゴマーのレータデーシヨンの温度依存性を示す図。

*

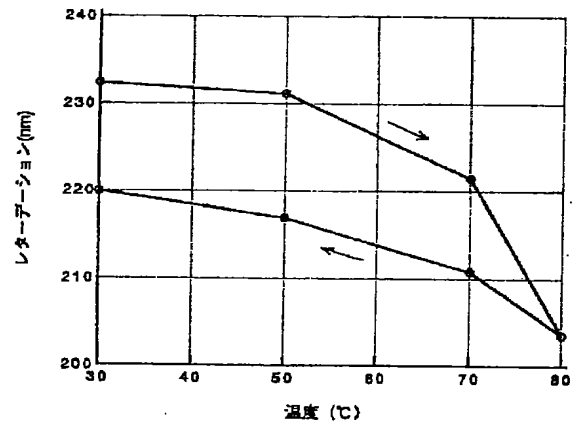
32

* 【図 3】 比較例 2 記載のポリカーボネート位相差フィルムのレータデーシヨンの温度依存性を示す図。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

